

N^o 367

DE L'OR ET DE SES COMPOSÉS

AU POINT DE VUE
CHIMIQUE ET PHARMACEUTIQUE

SYNTHÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant l'Ecole supérieure de Pharmacie, le 21 décembre 1894

PAR

FRANÇOIS GALINIER

Né à Luc-sur-Orbieu (Aude)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DES GRANDS ANNUAIRES DU MIDI
1, Quai de Sauvages, 1

1894

ECOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

PROFESSEURS

MM. F. JEANJEAN (I. P. ☞) DIRECTEUR.	<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
L. COURCHET (I. P. ☞).	} <i>Histoire naturelle des médicaments et Botanique.</i>
G. MASSOL (I. P. ☞)	
F. GAY (A. ☞)	<i>Physique.</i>
C. ASTRE (A. ☞), chargé du cours.	<i>Pharmacie.</i>
	<i>Chimie générale.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. IMBERT, chargé du cours.	<i>Chimie minérale.</i>
JADIN, chargé du cours.	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>
PLANCHON, chargé du cours.	<i>Matière médicale.</i>
PLANCHON, agrégé	<i>Organographie.</i>
JADIN, agrégé.	<i>Pharmacie chimique.</i>

AGRÉGÉS

MM. C. ASTRE (A. ☞).
PLANCHON (A. ☞).
JADIN.
IMBERT, chargé des fonctions.
Secrétaire : H. GOT (I. P. ☞).
Secrétaire honoraire : F. J. BLAISE (I. P. ☞).

NOTA. — L'Ecole de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FIANCÉE

F. GALINIER.

A MES MAITRES

A MES PARENTS

A MES AMIS

F. GALINIER.

HISTORIQUE

L'or a de bonne heure excité les recherches des alchimistes et attiré l'attention des médecins. Leur plus grande préoccupation était la fabrication de ce métal précieux.

M. Berthelot (1) raconte qu'un très ancien auteur, Ostanès, le maître et l'initiateur de Démocrite, dit naïvement : « Va vers le courant du Nil, tu trouveras là une pierre, ayant un esprit ; prends-la, coupe-la en deux, mets la main dans l'intérieur, et tires-en le cœur, car son âme est dans son cœur. »

Cette allégorie singulière ne semble-t-elle pas se rattacher à la pierre philosophale ?

Dans la description du traité *Physica et Mystica*, de Démocrite, on entrevoit deux poudres de projection, propres à fabriquer l'or et l'argent. On y cite aussi le corail d'or, autrement dit teinture d'or, qui était réputé communiquer aux métaux la nature de l'or : c'était pour les alchimistes le chef-d'œuvre de leur art (2).

A côté de ces allégories, on trouve des recettes plus positives, quoique mêlées de chimères, telles que la suivante :

« Prends du sel et arrose le soufre brillant, jaune ; lie-le, pour qu'il ait de la force, et fais intervenir la fleur d'airain, et fais de cela un acide liquide, blanc. Fais la fleur d'airain graduellement. Dans tout cela, tu dompteras le cuivre blanc, tu le distilleras et tu trouveras après la troisième opération un produit qui donne de l'or. »

Dans l'antiquité, c'était un agent thérapeutique important. Dioscoride préconisait la poudre d'or.

(1) Des Origines de l'Alchimie, page 165.

(2) Lettre de Démocrite à Leucippe. — De l'Alchimie, page 162.

Il existe un traité apocryphe, attribué à Ostanès, où l'on peut noter l'indication d'une eau divine, douée de propriétés merveilleuses : « Elle guérit toutes les maladies ; par elle les yeux des aveugles voient, les oreilles des sourds entendent, les muets parlent (1). »

Les médecins arabes l'employaient quelquefois. Au VIII^e siècle, Geber se servait de la teinture d'or pour éloigner la vieillesse. Avicenne, plus tard, lui accorda le pouvoir de dissiper la tristesse aussi bien que la faiblesse de la vue.

Les alchimistes trouvèrent le moyen de le dissoudre dans l'eau régale et dans le foie de soufre, et c'est surtout au Moyen Age qu'on en fit une véritable panacée.

Au XVII^e siècle, il avait conservé encore ses merveilleuses propriétés :

« L'or est appelé Soleil, parce qu'il tient le même rang entre les métaux que le soleil entre les planètes ; on l'appelle aussi le roy des métaux parce qu'il est le plus noble, le plus pur et le plus fixe de tous, et qu'il est composé d'une égale proportion des trois principes bien épurés, très cuits et parfaitement mêlés ensemble ; il répond au cœur entre les parties de l'animal (2). »

Les médicaments où il entraient recevaient par suite la qualification de solaires. L'or faisait partie de la Confection d'Hya-cinthe, de la Confection Alkermès, de la Poudre de Joie, de la Poudre Pannonique, de la Poudre de Guttète, etc. On l'employait pour dissiper la mélancolie et pour préserver de la lèpre.

Souvent aussi on le chauffait au rouge et on l'éteignait dans des tisanes, tel ce bouillon où entraient un vieux coq et un ducat.

On l'employait même comme contre-poison du mercure et de l'aimant, qui était considéré comme vénéneux.

En 1760, la Pharmacopée Parisienne compte au nombre des

(1) De l'Alchimie, page 165.

(2) Pratique de Chymie, par Matte la Faveur, Montpellier, 1671.

médicaments, l'or potable ou teinture d'or, dont ce métal n'était certainement pas le principe actif. Au commencement du siècle, Valadier (1), dans un travail sur l'or, l'argent et le platine, conclut que l'or n'est guère employé comme médicament. A New-York, A.-L.-Samuel Mitchell préconisait son emploi, et à la même époque, vers 1810, un médecin de Montpellier, J.-A Chrestien, faisait connaître les propriétés thérapeutiques de ce métal.

Il établissait d'une manière définitive la méthode d'administration de ce nouvel agent dans le traitement de la syphilis récente ou invétérée, des affections du système lymphatique (tumeurs, glandes, goîtres, scrofules), des maladies des voies digestives (débilité de l'estomac, atonie gastrique), de l'aménorrhée, enfin de certaines maladies de la peau (dartres, teignes), etc.

En 1814, Chrestien publie dans sa méthode iatraleptique, trois guérisons de goîtres : le docteur Destouches en consigna une quatrième dans sa Thèse inaugurale en 1819, le docteur Niel (2) une cinquième dans ses *Recherches et observations*, en 1821; le docteur Mignot, chirurgien-major, obtint à Rennes deux guérisons semblables.

Dans une lettre que le docteur Fodéré écrit au docteur Chrestien, on lit : « Sur vingt scrofuleux que j'ai traités par l'or, cinq l'ont été d'une manière suivie et méthodique pendant trois mois consécutifs à l'hôpital de Trévony, ils ont été radicalement guéris ». Une lettre du baron Girardot dit : « Depuis trente ans que je pratique l'art de guérir, je n'ai pas encore trouvé de spécifique plus puissant contre les scrofules ». Enfin, rappelons qu'un

(1) Valadier. De l'or, de l'argent et du platine, 1804. Montpellier.

(2) Recherches et observations cliniques sur les préparations d'or du D^r Chrestien. Paris, 1821.

nommé Vidal, qui avait été reconnu par une réunion de médecins comme étant atteint d'une tumeur cancéreuse exigeant la castration, fut guéri, à l'hôpital St-Eloi de Montpellier, par le professeur Serres en un mois et demi, par le traitement aurique.

En 1831, le docteur Bourquenod, de Montpellier, dans un Mémoire (1) déclare que le docteur Chrestien, a bien mérité de la science et de l'humanité, pour avoir introduit dans la pratique de l'art de guérir les préparations aurifères, que l'on doit compter incontestablement parmi les ressources les plus énergiques de la thérapeutique.

En 1834, Emery (2) soumit à l'hôpital St-Louis de Paris à ce traitement huit malades présentant tous des chancres dégoûtants ; cinq sortirent guéris et trois en voie de rétablissement.

Le docteur Cullerier guérit, contrairement à ses espérances par la même méthode, un homme qui était couvert de pustules syphilitiques et chez lequel l'administration du mercure avait causé des désordres graves soit du côté de la tête, soit du côté de l'estomac.

En même temps, de savants médecins comme Niel (3), Gozzi (de Bologne), Destouches expérimentaient ce remède, et un pharmacien de Montpellier, Figuier, donnait la véritable préparation de l'hydrochlorate d'or et de sodium qui figure dans la Pharmacopée de Gay.

En 1837, A. Legrand, dans un ouvrage (4) fait connaître les heureux résultats de la médication aurifère.

Zélé partisan et continuateur des vues de Chrestien, Legrand a

(1) Mémoire sur l'emploi à l'intérieur de la dissolution de chlorure d'or et de sodium, dans le traitement de la syphilis. D^r Bourquenod. Montpellier, 1831.

(2) Bulletin de thérapeutique méd. et chirurg., tome VII, page 70.

(3) Recherches et observations cliniques sur les préparations d'or du D^r Chrestien. Paris, 1821.

(4) De l'or, son emploi dans le traitement de la scrofule. Paris, 1837.

rassemblé, par centaines, des faits qui démontrent que dans certains cas la méthode aurifère peut être substituée avec avantage aux autres méthodes de traitement antisyphilitiques (1).

Les préparations d'or, dit Roux, si elles n'ont pas fait oublier les préparations mercurielles, ont au moins pris rang dans l'opinion des praticiens parmi les neutralisants du vice vénérien.

Le travail de Legrand consiste à développer les analogies qui existent entre les affections scrofuleuses et les affections syphilitiques, de sorte que le traitement aurique peut s'appliquer aussi bien à la syphilis qu'à la scrofule. Il conseille les frictions sur la langue et la poudre d'or pour le pansement des ulcères scrofuleux. A l'intérieur, sous forme de pilules et de pastilles. Comme puissance d'action, il place l'oxyde d'or par la potasse au-dessus de l'or divisé, et enfin le perchlorure d'or et de sodium.

Legrand établit ensuite un parallèle entre l'or et le mercure.

En parlant des sels de mercure, il constate qu'administrés à l'intérieur, ils déterminent une irritation des plus violentes, bientôt suivie d'une véritable désorganisation. C'est pourquoi il préfère les sels d'or, qui administrés avec mesure, ne sont jamais nuisibles et dont l'effet presque constant est une activité plus grande des fonctions digestives.

A ce point de vue, Legrand les place à côté des préparations ferrugineuses. D'après les conclusions de Roux, approuvées par l'Académie, les sels d'or avaient un intérêt réel dans les traitements indiqués et A. Legrand était invité à poursuivre et à compléter le plus tôt possible la tâche qu'il s'était imposée.

Chrestien (2), fournit de nouvelles preuves de l'efficacité de ses préparations et se défend des attaques dont il a été l'objet dans le *Nouvelliste médical*. Il préconise l'hydrochlorate d'or et

(1) Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, 1837, p. 321.

(2) Quelques faits intéressants relatifs à l'emploi des préparations aurifères. Chrestien (1835).

de sodium et remplace dans les pilules de Dupuytren le mercure par ce médicament. Chamayou (1), de Montpellier, chargé de faire l'analyse de ces pilules, trouve que la décomposition n'est que d'un tiers pour le sel d'or.

Delpech, médecin militaire, à Montpellier, affirme que le raitement aurique donne d'excellents résultats.

La curabilité du cancer par la même méthode est aussi bien établie depuis que Récamier l'a constatée par des preuves authentiques, dans le *Bulletin général de thérapeutique* (2), et que le docteur Robert, professeur à la Faculté de médecine de Paris, a obtenu à l'hôpital Beaujon la guérison d'un cancer développé dans l'épaisseur de la langue (3).

Enfin, d'après Figuiér, une longue expérimentation a démontré encore les propriétés précieuses de l'or dans les cas de débilité de l'estomac, de vices du sang et d'affections dartreuses de la peau. L'or et ses composés, dit le même auteur, offrent de grands avantages sur les autres médicaments succédanés qu'on emploie généralement dans les mêmes cas.

On sait que l'ingestion du mercure est suivie presque toujours d'une surexcitation générale, appelée fièvre mercurielle, qui produit la suppuration des tumeurs ou des ulcères, quelquefois un écoulement d'urine considérable, le plus souvent une salivation douloureuse dont les conséquences sont l'ébranlement sinon la chute des dents.

« J'ai vu plus d'une fois, dit Swédiaur (4), des malades que la salivation mercurielle a tués en épuisant leurs forces, sans qu'on ait pu la diminuer ou l'arrêter par quelque remède que ce

(1) De l'or et de ses composés. Montpellier.

(2) Bulletin de thérapeutique médicale et chirurgicale, tome VII, page 70.

(3) Annales de thérapeutique médicale et chirurgicale par Rognetta. 1844. 2^e année, page 178.

(4) Tome II, page 127.

pût être... J'en ai vu mourir plusieurs d'une phthisie occasionnée par le traitement mercuriel. »

L'or ne présente aucun de ces accidents. Il peut tout au plus irriter la partie directement en contact, et cette action topique cesse avec la suppression du remède.

Il résulte d'un parallèle établi par Pourché, chirurgien en chef de la Maison centrale de Montpellier, entre l'or et l'iodure de potassium employé généralement comme dépuratif, que la préférence doit être accordée à l'or.

Cependant à côté de ces expérimentations aussi probantes, toutes accréditées par d'aussi recommandables médecins, il en est qui n'ont point donné les résultats heureux auxquels on était en droit de s'attendre. On a cherché à se rendre compte de cette différence d'effets et on est allé jusqu'à vouloir l'expliquer par celle du climat.

Ainsi que le dit le Dr Chrestien dans son ouvrage : *Recherches et observations sur les préparations d'or*, ces succès doivent être attribués un peu à un vice de mode d'administration et surtout à l'état d'imperfection du médicament employé. Or, pour que les remèdes produisent sur l'économie animale les effets attendus, il est indispensable qu'ils soient bien préparés et d'une manière constante.

Cette règle générale s'applique particulièrement à ceux dont l'action est énergique. Tel est le cas des préparations à base d'or.

En réalité, ces derniers composés sont essentiellement instables. Placés sous l'influence d'agents physiques ou bien de matières organiques, telles que les huiles volatiles, éthers, extraits, vins, lait, sucs végétaux, etc., ils subissent de profondes altérations ainsi que l'ont démontré Duportal et Pelletier.

Figuier, dans une étude relatée au *Journal de Pharmacie* (1),

(1) Tome VI, page 64.

montra en particulier l'altération que subit le chlorure d'or et de sodium dans un sirop de gomme.

C'est sur les indications du docteur Chrestien que Figuié publia dans le *Journal de Pharmacie* (1) quelques observations relatives à l'emploi et à l'administration du sel aurique. On voit plus loin (2), la description détaillée du procédé pour l'obtention du chlorure d'or et de sodium.

L'analyse chimique faite par Bérard, professeur à l'Ecole spéciale de pharmacie de Montpellier, démontre que le sel remplit toutes les conditions requises, qu'il n'attire pas l'humidité et est susceptible de cristalliser s'il ne renferme pas d'impuretés.

Plus récemment, ce chlorure double a été employé quelquefois comme médicament altérant, à la dose de deux à cinq milligrammes par jour, par une sommité du monde médical, le professeur Combal.

Mon travail est divisé en trois chapitres :

1° Partie chimique ;

2° Partie galénique ;

3° Toxicologie.

Avant d'entrer en matière, je dois remercier particulièrement MM. les professeurs Massol et Gay, de l'intérêt qu'ils n'ont cessé de me témoigner.

Qu'il me soit permis de leur exprimer mes sincères sentiments de gratitude.

(1) Tome II, page 248.

(2) Tome IV, page 64.

L'OR ET SES COMPOSÉS

CHAPITRE PREMIER

PARTIE CHIMIQUE

L'or se rencontre à l'état natif, quelquefois sous forme cristallisée, mais le plus ordinairement en paillettes, en lames et en grains.

Son éclat et son inaltérabilité en ont fait immédiatement une matière précieuse.

Les anciens le considéraient comme le roi des métaux.

Les propriétés physiques ont été décrites par Pline et Vitruve ; ces auteurs ont aussi mentionné la dorure de cuivre par amalgamation. Basile Valentin connaissait la solubilité de l'or dans l'eau régale ainsi que l'or fulminant.

En 1685, André Cassius fit connaître le pourpre d'or, et Kunkel l'appliqua plus tard à la fabrication des verres rouges (*Dict. de Wurtz*).

ÉTAT NATUREL

L'or natif se rencontre le plus souvent dans les terrains de transport anciens, dits alluvions aurifères, formés de cailloux quartzeux roulés, liés entre eux par un ciment argileux dans

lequel on rencontre les débris des roches primitives, fer oxydulé, fer titané, etc.

L'or natif existe aussi en filons dans les terrains anciens, où il a pour gangue le quartz ; il y est fréquemment accompagné d'autres minerais métalliques, notamment de pyrite, de sulfure d'antimoine, de minerai d'argent.

L'or natif n'est jamais pur. Certaines variétés renferment du platine, du palladium, du rhodium.

Parmi les localités où on rencontre des filons aurifères, citons les Alpes de Salzburg, La Gardette (Dauphiné), le mont Oural. Les principales rivières qui roulent de l'or sont le Rhin, l'Ariège, le Rhône ; le Pactole était célèbre aux temps héroïques.

Les pays qui fournissent la plus grande quantité d'or sont : la Californie, l'Australie, la Nouvelle-Zélande, la Russie d'Asie, le Thibet, le Brésil, le Mexique, la Nouvelle-Grenade, la Hongrie et la Transylvanie.

La production annuelle totale peut être évaluée de 250 à 300.000 kilogrammes, d'une valeur de 800 millions à 1 milliard (*Dict. de Wurtz*).

MÉTALLURGIE DE L'OR

L'or natif est le plus important minerai. Il semble s'être déposé en même temps que le quartz dans les filons qui traversent des micaschistes ou des schistes talqueux anciens, des granites, des porphyres, des serpentines, etc.

L'or natif se trouve également dans des alluvions provenant de la destruction des roches quartzeuses aurifères. Il est constamment associé à une certaine quantité d'argent : le fer et le cuivre s'y rencontrent aussi, mais en faible proportion.

L'or se trouve associé au tellure et au palladium.

L'or existe aussi en petite quantité dans certaines pyrites cuivreuses, en même temps que l'argent et le plomb.

Pour retirer ces métaux, on soumet le minerai grillé à un nouveau grillage avec du chlorure de sodium ; on reprend par l'eau, qui dissout les chlorures métalliques y compris le chlorure d'argent (à la faveur de l'excès de chlorure de sodium) ; on précipite l'argent à l'état d'iodure et on réduit celui-ci par le zinc ; le métal réduit renferme l'or, 1 pour 100 environ (1).

Sonstadt a signalé l'or dans l'eau de mer et en évalue la teneur à 0 gr. 05 par tonne. (Société royale de Londres, 1872).

Les filons quartzeux les plus riches sont ceux des deux Amériques. (*Dict. de Wurtz*). Ceux de Californie se divisent en :

1^o Filons quartzeux aurifères. Ici l'or est accompagné de pyrites de fer.

2^o Filons quartzeux et pyrites aurifères. Ils contiennent de la pyrite arsenicale. L'or s'y trouve quelquefois dans du carbonate de chaux spathique ou de la barytine (sulfate de baryte). Quelques cavités sont tapissées d'oxyde de fer ou de manganèse renfermant de l'or métallique.

Dans les alluvions aurifères, quelques minéraux accompagnent à peu près toujours l'or ; tels sont le fer magnétique et le fer titané. Les matières enrichies par le lavage contiennent fréquemment quelques petits gemmes, zircon, topaze, corindon, etc., plus rarement du diamant ou du platine.

EXTRACTION DE L'OR

A cause de sa grande densité, on peut extraire l'or par simple lavage des minerais. Mais, pour avoir le métal pur, il est nécessaire d'employer la méthode par amalgamation.

Exploitation des alluvions aurifères en Californie. — L'histoire des procédés employés pour extraire l'or dans les placers

(1) Claudel. Comptes-rendus, t. LXXV, p. 580 ; Bulletin de la Société chimique, t. XV, p. 146, et t. XVIII, p. 419.

californiens, présente un certain intérêt. Les pertes sont généralement énormes, mais les procédés suivis sont de tous points adaptés aux conditions locales. Le minerai, en effet, existe en telle abondance, que le mineur ne considère que la production et ne s'inquiète pas des pertes ; des procédés plus perfectionnés, mais moins rapides, donneraient sans doute de moindres bénéfices.

Dans les premiers temps de la découverte, au moment de la fièvre de l'or, le premier instrument fut la sébile ou battée ; on peut, par ce moyen, laver un quart de mètre cube par jour. La battée avait l'avantage d'être très simple et permettait le travail isolé, condition recherchée alors par la défiance des mineurs.

Mais la faible production de cet appareil lui en fit substituer rapidement un autre, le berceau (rocker, cradle). C'est un coffre sans couvercle, à base rectangulaire, incliné vers l'un de ses petits côtés, qui est ouvert et suspendu de manière à pouvoir osciller comme un berceau d'enfant.

Le fond est garni d'une toile grossière. On dispose sur l'appareil une grille sur laquelle on charge les terres aurifères qu'on arrose d'eau, en même temps qu'on berce l'appareil ; les gros graviers sont séparés par la grille, les boues et les sables la traversent et s'écoulent par la partie ouverte de l'appareil, tandis que l'or est retenu sur la toile. Les matières recueillies sur la toile sont purifiées à la battée.

Plus tard on a trouvé une méthode de lavage au sluice, qui a ouvert une ère nouvelle à l'exploitation de l'or (1).

Le sluice est formé par un long canal en planches de 0^m 30 environ de large, d'inclinaison variable, ayant de 100 à 1000 mètres de longueur. Le fond est garni d'aspérités dans lesquelles on met du mercure.

Au sommet du canal, les mineurs poussent les terres aurifères

(1) Laur. Revue des Deux-Mondes, t. XCIII, 15 janvier 1863, p. 461.

qui y sont entraînées par un fort courant d'eau. Les sables et galets sont transportés par l'eau et rejetés à l'extrémité du sluice ; l'or gagne le fond du canal et se trouve en partie retenu par les aspérités ou par le mercure ; on le recueille toutes les semaines. Le mineur peut ainsi laver 18,000 kilogrammes par jour, soit quarante-cinq fois plus qu'avec la battée.

L'exploitation a abandonné ensuite les vallées pour les placers des montagnes, dépôts formés par la destruction des roches et filons aurifères pendant la première période de l'époque diluvienne. Les eaux provenant de la fonte des neiges ont été recueillies dans d'immenses bassins et de là, au moyen de canaux, conduites jusqu'aux chantiers (*Dict. de Wurtz*).

En France, on rencontre aussi des gisements alluvionnaires qui, s'ils ne sont pas importants, paraissent au moins avoir été assez nombreux sur divers bassins, comme en témoignent, d'une part, la tradition des orpailleurs ; d'autre part, les noms d'Orbiel, Orbieu, Ariège ou Auriège et autres noms similaires, anciennement donnés à des cours d'eau français (1).

L'or alluvionnaire a été signalé dans quelques cours d'eau, dont le lit actuel est encore sur certains points exploité par les orpailleurs.

Ce sont sur le versant des Alpes : l'*Arve*, le *Fier*, et même le *Rhône* ; au Sud-Est des Cévennes, la *Cèze*, le *Gardon*, l'*Hérault*, l'*Aude* ; sur le versant des Pyrénées, l'*Ariège*, la *Garonne*, le *Salat*, la *Nert*, la *Têt*, le *Tech* et autres petits ruisseaux. On peut classer dans les gisements alluvionnaires un calcaire ocreux des environs de Ganges (Hérault), dont les cavités renferment une boue de sable noir.

(1) Bulletin de la Société languedocienne de géographie, troisième trimestre 1894.

Les gisements d'or en France, considérés dans leur rapport d'origine et de richesse avec les autres gisements aurifères, par Fernand Viala.

Les noms qui sont restés à certaines localités, comme Laurières, Aurières, Aurance, Aurillac, Chrysopolis, ville de l'or (actuellement Besançon), n'attestent pas seulement le grand nombre de gisements aurifères, mais quelquefois aussi l'importance de leur production.

Aujourd'hui la France ne dépasse pas 200 kilogrammes comme production annuelle, c'est-à-dire le 1/1000 de la production totale (1).

AMALGAMATION PAR VOIE HUMIDE (2)

Le traitement adopté est le suivant : le minerai grillé et légèrement humecté est introduit dans un tonneau en bois enduit d'asphalte, muni d'un double fond percé de trous, sur lequel est placée une couche de quartz en morceaux. On fait arriver dans le double fond un courant de chlore gazeux, qui transforme l'or en chlorure. Au bout de 6 heures d'action, le minerai est lavé avec 400 litres d'eau environ par tonne, et l'or, précipité par l'hydrogène sulfuré, recueilli et fondu. Il est nécessaire de laver le chlore avant de le faire agir sur le minerai, de manière à le débarrasser de l'acide chlorhydrique qui, en réagissant sur les sulfures encore contenus dans le minerai, pourrait donner naissance à du protochlorure de fer et à de l'hydrogène sulfuré précipitant l'or déjà attaqué.

Une autre opération consiste à obtenir, par une série de concentrations, du cuivre noir argentifère et aurifère. Le cuivre est éliminé par un traitement à l'acide sulfurique ; le résidu débarrassé de l'argent est traité par le chlore ou les hypochlorites dans des appareils qui, par trituration, permettent la dissolution complète de l'or.

(1) Bulletin de la Société languedocienne de géographie.

(2) Journal des mines de Carnall, 1856, t. III, page 3.

AFFINAGE DE L'OR CASSANT (1)

Il suffit de la présence de quantités très petites de plomb, d'arsenic ou d'antimoine, pour communiquer à l'or des propriétés qui le rendent impropre à la fabrication des monnaies.

On emploie actuellement sur une grande échelle, à la Monnaie de Londres, la méthode de Bowyer Miller (2). Ce procédé consiste à faire passer un courant de chlore dans l'or fondu et recouvert d'une couche de borax. Il suffit d'un passage de trois à cinq minutes pour affiner un poids d'or de 30 à 40 kilogrammes. Les chlorures volatils s'échappent; le chlorure d'argent se retrouve dans le borax. Le borax chargé de chlorure d'argent est placé entre deux plaques de fer dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et l'argent est réduit de cette façon.

PROPRIÉTÉS DE L'OR

L'or est un des métaux les plus inaltérables que l'on connaisse.

Il n'est dissous que par un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique ou avec l'acide chlorhydrique et quelques composés oxygénés, tels que l'acide chromique, l'acide sélénique; l'acide iodique et l'acide sulfurique mélangés oxydent l'or à 300° (3).

Les alcalis n'attaquent l'or ni par voie humide ni par voie sèche; les alcalis en fusion l'oxydent au contact de l'air.

Le chlore l'attaque rapidement, le brome le dissout également; l'iode est sans action à froid, mais à 50° ou au soleil, il l'at-

(1) Dict. de Wurtz.

(2) Chemist. doc. Journal, t. VI, p. 506.

(3) Prat. Comptes-rendus, t. LXX, p. 840.

attaque; l'acide iodhydrique attaque l'or en présence de l'éther, mais non en solution aqueuse.

Les perchlorures, perbromures et périodures métalliques instables, combinés ou non à l'éther, attaquent l'or.

Le perchlorure de fer et le perbromure sont sans action sur lui (1).

L'or divisé se dissout dans l'acide sulfurique concentré et chaud, additionné d'acide nitrique. On obtient ainsi une solution jaune qui abandonne de nouveau de l'or à l'état métallique lorsqu'on l'étend d'eau ou en présence de l'humidité de l'air.

Le nitrate de potasse fondu l'attaque. Le soufre ne se combine pas directement à l'or. L'hydrogène sulfuré ne l'altère pas, mais les persulfures alcalins l'attaquent en le transformant en sulfures.

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine se combinent à l'or sous l'influence de la chaleur.

Pour obtenir de l'or chimiquement pur, on réduit le chlorure par le sulfate de fer ou l'acide oxalique, en solution acide.

L'or divisé destiné à la décoration de la porcelaine s'obtient en réduisant le chlorure d'or en solution très étendue (3^e 50 de chlorure dans 750^{cc} d'eau), par le glucose additionné d'alcool et d'aldéhyde, en présence de la soude (2).

L'or est précipité de ses solutions par l'hydrogène libre. Il l'est également par beaucoup de sulfures naturels, notamment les pyrites, la blende, la galène, le cinabre (3).



Propriétés physiques. — L'or possède une couleur jaune un peu rougeâtre; il laisse passer une lumière verte et paraît plus

(1) Annales de Chimie et de physique, t. X, p. 318.

(2) Dictionnaire de Wurtz. (Supplément.)

(3) Meunier. Comptes-rendus, avril 1876.

rouge par réflexion. Dans un grand état de division, il laisse passer une lumière bleue, violacée, ou même rouge (Faraday). En poudre impalpable, il est d'un jaune violacé ou rouge pourpre.

On peut le réduire en feuilles de $1/12000^{\circ}$ de millimètre d'épaisseur et on peut étirer un poids de 5 centigrammes d'or en un fil de 162 mètres de long.

L'or cristallise en octaèdres réguliers, en dodécaèdres rhomboïdaux ou en d'autres formes dérivées du premier système. On peut l'obtenir cristallisé par la décomposition de l'amalgame. On traite une partie d'or précipité par 20 parties de mercure; on chauffe pendant huit jours cet amalgame vers 80° , puis on le traite par de l'acide azotique de 1,35 de densité, à 80° ; l'or reste ainsi en cristaux mats, renfermant encore un peu de mercure qu'on chasse par une chaleur modérée; les cristaux sont alors brillants.

L'or divisé peut condenser de petites quantités de gaz. (Graham.)

COMBINAISONS DE L'OR AVEC LES ÉLÉMENTS MONOATOMIQUES

« Rien de capricieux comme l'or dans ses combinaisons », disait Proust.

Je vais essayer d'étudier ces nombreux composés, en commençant par les plus importants, les chlorures.

Protochlorure d'or (AuCl). — D'un jaune pâle, insoluble dans l'eau et très instable, se forme par l'action d'une température de 200° sur le chlorure aurique. Au-delà de 200° il se décompose lui-même en or et chlore libres.

Action de l'eau. — Traité par l'eau, le chlorure aureux se décompose en chlorure aurique et or



à l'ébullition, ce dédoublement est immédiat ; la lumière l'accélère également, tandis qu'à froid et dans l'obscurité il est assez lent. La potasse transforme le chlorure aureux en protoxyde d'or.

Chloraurite de potassium (AuCl , KCl .) — Il s'obtient par la fusion du chloraurate AuCl^3 , KCl . Traité par l'eau, il se sépare de l'or métallique et il se dissout du chloraurate et du chlorure de potassium. (Berzélius.)

Chlorure aurique (AuCl^3 .) — Ce corps est très hygroscopique et se dissout dans l'eau avec élévation de température. (*Dict. de Wurtz*, supplément).

Se forme par l'action du chlore sur l'or. On peut l'obtenir anhydre et sublimé en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'or en lames minces, chauffé vers 300° ; il se sublime ainsi de longues aiguilles rougeâtres (1).

On pourrait obtenir un chlorure plus élevé (Prat). Généralement on prépare le chlorure aurique par la dissolution de l'or dans l'eau régale. Par l'évaporation un peu au-dessus de 100° , il reste sous la forme d'une masse rouge brun, déliquescente, plus foncée à chaud qu'à froid, n'ayant qu'une apparence cristalline. Si la température de dessiccation s'est trop élevée, le chlorure aurique est mélangé de protochlorure qui reste lorsqu'on reprend la masse par l'eau ou bien qui se dédouble sous l'influence de cette dernière en or et chlorure aurique, de sorte que ce commencement d'altération est sans inconvénient.

Le chlorure d'or se combine à l'acide chlorhydrique et aux chlorures métalliques.

La solution de chlorure d'or dépose à la longue de petites écailles d'or, même dans l'obscurité; cela n'arrive pas en pré-

(1) Debray. Comptes-rendus, t. LXIX, p. 984.

sence d'un excès d'acide chlorhydrique. D'après Fischer, c'est l'azote de l'air qui agit comme réducteur. (*Dict. de Wurtz*).

Cette solution est réduite par un grand nombre de corps simples ou composés. L'hydrogène gazeux la colore en rouge pourpre, et si on la soumet à l'ébullition la couleur jaune reparaît en même temps qu'il se dépose de l'or métallique (Oberkampff).

D'après Prat, la coloration rouge est due à un chlorure intermédiaire (1).

Suivant Becquerel, l'hydrogène réduit rapidement le chlorure d'or au contact du platine.

Le phosphore et l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, se recouvrent dans une solution de chlorure d'or, neutre ou avec excès d'acide, d'une pellicule d'or métallique. Il en est de même du soufre et du sélénium, mais seulement à l'ébullition. La plupart des métaux réduisent le chlorure d'or en donnant de l'or métallique. Le cadmium, le cobalt, le cuivre, le fer, le nickel, le zinc précipitent l'or sous la forme d'une poudre brune.

Avec le mercure il se forme un amalgame. Cet amalgame était bien connu des alchimistes qui, après avoir trouvé l'argent mou, comme ils l'appelaient, et qui n'était pas autre chose qu'un amalgame de mercure, d'argent et de cuivre, furent naturellement amenés à la découverte de l'or mou. Le plomb sépare de l'or dendritique. Le platine ne précipite l'or que dans les solutions des chloraurates neutres. L'étain précipite d'abord de l'or métallique, puis du pourpre de Cassius.

L'hydrogène phosphoré colore d'abord en brun la solution de chlorure d'or, puis il en précipite de l'or ou du phosphore d'or ; en même temps, il se forme de l'acide phosphorique.

L'hydrogène antimonié et l'hydrogène arsénié réduisent le chlorure d'or, ce dernier avec formation d'acide arsénieux.

(1) Comptes-rendus, t. LXX, p. 840.

L'hydrogène sulfuré donne dans la solution acide de chlorure d'or un précipité de sulfure d'or.

Le gaz d'éclairage, privé d'ammoniaque, y occasionne un précipité qui est explosible après dessiccation : cette réaction est due à l'acétylène.

L'acide sulfureux, les acides phosphoreux et hypophosphoreux donnent immédiatement un dépôt d'or métallique.

Le bioxyde d'azote, le peroxyde d'azote, l'acide azoteux et les azotites produisent la même réaction (1).

L'acide arsénieux réduit le chlorure d'or, lentement à froid, rapidement à chaud.

Le trichlorure d'antimoine ajouté à une solution étendue de chlorure d'or, on sépare l'or sous la forme d'une poudre mate : si la solution est concentrée, il se dépose de l'or dendritique (2).

Le chlorure stanneux, en solution concentrée, précipite une poudre brune, stannure d'or (3); si la solution est étendue, on obtient du pourpre de Cassius. Cette réaction est extrêmement sensible, une solution renfermant 1/320,000 d'or prend encore une coloration violacée par transparence (4).

Les sels ferreux précipitent immédiatement de l'or métallique, qui se réunit facilement quand on chauffe, mais qui à froid reste en suspension et communique à la liqueur une coloration brune par réflexion et bleue par transmission, coloration qui est apparente avec une solution renfermant 1/640,000 d'or. La réaction est représentée par l'équation :



Cette propriété est utilisée en chimie analytique pour la recherche des matières organiques dans les eaux potables.

(1) Fischer. Poggend. Annal., t. XVII, p. 137, 480.

(2) Levol. Annales de chimie et de physique (3), t. I, p. 504.

(3) Dict. de Wurtz.

(4) Lassaigne.

Le nitrate mercurieux et le chlorure cuivreux, ce dernier en solution chlorhydrique, précipitent également de l'or métallique.

Un grand nombre de matières organiques réduisent le chlorure d'or.

L'acide oxalique produit une réduction représentée par la formule :



Le tannin et l'acide gallique donnent aussi un dépôt d'or métallique.

L'iodure de potassium, ajouté à une solution de chlorure d'or donne un précipité jaune d'iodure aureux et de l'iode libre.

L'azotate d'argent y produit un précipité qui est un mélange de chlorure d'argent et d'oxyde d'or, et il reste de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique libres en solution.

L'acide sulfurique précipite le chlorure d'or de sa solution concentrée, et si l'on chauffe il se dégage du chlore et il se forme du chlorure aureux.

L'ammoniaque caustique ou carbonatée donne un précipité d'or fulminant (oxyde d'or ammoniacal), mais la précipitation est incomplète. Il n'y a pas de précipitation dans la solution des chloraurates alcalins.

La potasse, ajoutée en petite quantité au chlorure d'or, y produit un précipité jaune rouge d'oxyde d'or soluble dans un excès de potasse.

La baryte en excès produit à l'ébullition de l'oxyde d'or, mais la précipitation est incomplète.

Les carbonates alcalins ne donnent pas de précipité à froid ; à chaud, il se dépose de l'hydrate d'or, ce qui n'a pas lieu lorsqu'on emploie les bicarbonates.

Le cyanure de potassium produit un précipité soluble dans un excès de réactif. Le cyanure jaune colore la solution de chlorure d'or en vert émeraude.

L'acide sulfhydrique donne, avec les solutions neutres ou acides de chlorure d'or, un précipité brun soluble dans le sulfure ammonique.

L'hyposulfite de soude donne également un précipité de sulfure.

Le phosphate de soude ne donne pas de précipité.

Chlorhydrate de chlorure aurique ($\text{AuCl}^3 \text{HCl}$). — Le chlorure aurique qui cristallise difficilement, donne avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristallisant facilement en longs prismes quadrangulaires ou en octaèdres tronqués. Ces cristaux fondent quand on les chauffe et perdent de l'acide chlorhydrique et du chlore, laissant un résidu de chlorures auriques et aureux ou de l'or métallique si on élève davantage la température.

D'après Weber, ils renferment 3 molécules d'eau de cristallisation et, d'après des recherches récentes, il cristallise avec 4 H^2O . (Dict. de Wurtz, supplément.)

Pour obtenir ces cristaux, on traite l'or en excès par une eau régale, ne renfermant que peu d'acide azotique; on chauffe jusqu'à décomposition totale de cet acide; il cristallise après concentration et refroidissement.

Chloraurate d'ammonium. ($\text{AuCl}^4 (\text{NH}^4) 3 \text{H}^2\text{O}$). — La solution de chlorure d'or mélangée de sel ammoniac fournit, par l'évaporation, des aiguilles transparentes d'un jaune d'or, les prismes rectangulaires surmontés d'un pointement ou des tables rhomboïdales. Ces cristaux s'effleurissent rapidement à l'air et perdent toute leur eau à 100° .

Ces cristaux sont du système orthorhombique, d'après Darmstædter.

D'après Johnston, il existerait un autre chloraurate d'ammonium rouge, obtenu en traitant le sel précédent par l'eau régale bouillante.

Le chlorure d'or se combine également à tous les chlorhydrates d'ammoniaques composées ou d'alcaloïdes organiques.

Chloraurate de baryum. — Tables rhomboïdales jaunes inaltérables à l'air sec.

Chloraurate de cadmium. — Aiguilles d'un jaune foncé, inaltérables à l'air.

Chloraurate de calcium. $(\text{AuCl}^4)_2\text{Ca} + 7 \text{H}_2\text{O}$. — Longs prismes rhomboïdaux, en masses radiées, déliquescents à l'air humide.

Chloraurate de lithium. — Aiguilles quadrangulaires, d'un jaune orangé, très déliquescentes, perdant leur eau à 100° et devenant opaques.

Chloraurate de magnésium. — $(\text{AuCl}^4)_2\text{Mg}, 12 \text{H}_2\text{O}$. — Prismes rhomboïdaux courts, jaune citron. Ce sel perd facilement son eau de cristallisation quand on le chauffe. Les cristaux fondent dans leur eau en été mais se conservent bien en hiver.

Chloraurate de manganèse. — Ressemble à celui de magnésie.

Chloraurate de nickel. — Prismes courts, d'un jaune verdâtre, isomorphes avec le sel de magnésium.

Chloraurate de potassium $(\text{AuCl}^4\text{K} + \text{XH}_2\text{O})$. — Cristaux jaunes qui perdent leur eau à 100° , et se transforment en une poudre jaune citron, perdant déjà leur eau par l'exposition dans l'acide sulfurique. D'après Darmstœdter, les cristaux constituent des prismes hexagonaux du système orthorhombique et renferment $2\text{H}_2\text{O}$.

Chauffé au-dessus de 100° , ce sel commence à perdre du chlore, fond et se transforme en chloraurite. AuCl, KCl , beaucoup plus stable (Berzélius).

Chloraurate de sodium. ($\text{AuCl}_4 \text{Na}, 2 \text{H}_2\text{O}$). — Ce sel est intéressant à étudier, à cause de ses divers modes de préparation et de son emploi en pharmacie.

Le Codex de 1818 le mentionnait, en indiquant d'ajouter au chlorure d'or du chlorure de sodium afin de rendre la liqueur stable. Le Codex de 1837, d'après les indications de Figuier, donna la formule suivante :

Perchlorure d'or....	85 parties
Chlorure de sodium..	16 parties

concentrer jusqu'à pellicule. Les cristaux sont des prismes à 4 pans.

Voici le mode de préparation actuel qui ne diffère guère du procédé de Figuier :

Prenez : Or laminé.....	10 grammes
Acide nitrique officinal...	8 —
Eau distillée.....	2 —
Acide chlorhyd. officinal	40 —
Chlorure de sodium pur.	3 —

Dissolvez l'or dans l'eau régale, de même que pour le composé précédent, évaporez dans une capsule la solution de chlorure d'or, jusqu'à consistance sirupeuse, de façon à expulser l'acide en excès; ajoutez au liquide son volume d'eau, puis le chlorure de sodium, en agitant avec une baguette de verre. Concentrez cette liqueur d'abord au bain de sable, puis au bain-marie, jusqu'à siccité. Ce sel double doit être conservé avec les mêmes précautions que le chlorure d'or. Pour obtenir ce sel cristallisé, il suffit d'évaporer la solution jusqu'à légère pellicule et de laisser refroidir.

Ce sel est employé en analyse. Chancel l'a appliqué dans la séparation des phosphates et des oxalates (*Journal de pharmacie et de chimie*).

Lorsqu'un composé contient simultanément ces deux corps, comme cela a lieu pour le guano, on détermine leurs quantités respectives de la manière suivante :

Si la substance n'est pas soluble dans l'eau, on la dissout dans une quantité aussi faible que possible d'acide chlorhydrique. La dissolution, préalablement étendue d'une grande quantité d'eau; est mélangée avec un excès de chlorure d'or et de sodium et portée à l'ébullition. Il se forme ainsi un précipité d'or métallique par suite de la destruction de l'acide oxalique dont on détermine le poids d'après la quantité de métal réduit.

On fait ensuite passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré pour le débarrasser de l'excès d'or, on filtre et on sursature par l'ammoniaque. En ajoutant alors du sulfate de magnésie on précipite complètement l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, que l'on convertit en pyrophosphate par la calcination. Son poids sert à calculer celui de l'acide phosphorique ou du phosphate.

Ce sel que Pelletier considérait d'abord comme un mélange est une véritable combinaison qui, d'après Bérard, se compose de :

Chlorure d'or.....	69,3
Chlorure de sodium,	14,1
Eau.....	16,6

pour 100 parties du sel.

Il forme des prismes rhomboïdaux, inaltérables à l'air, d'un beau jaune, complètement solubles dans l'eau.

Essai. — 100 grammes de ce sel desséché laissent, après calcination et lavage à l'eau, 49^{gr},66 d'or métallique.

Ce sel est instable.

Johnston a décrit un chloraurate rouge en traitant le chloraurate jaune par l'eau régale.

Chloraurate de strontium. — Prismes rhomboïdaux jaunes.

Chloraurate de zinc. — Sel isomorphe avec celui de magnésium.

Bromure aurique. (Au Br^3). — L'or se dissout lentement dans une solution aqueuse de brome. En évaporant la solution, le bromure d'or reste sous la forme d'une masse gris-noirâtre, cristallisable en cristaux écarlates. La solution de ce corps est rouge écarlate, et son pouvoir colorant est considérable. (Balard.)

Le bromure d'or se forme aussi par l'action de l'acide bromhydrique sur le trichlorure. En effet, si l'on chauffe ce mélange, l'acide chlorhydrique se dégage et le bromure d'or peut être enlevé au résidu en agitant celui-ci avec de l'éther.

Les bromures connus ont pour formules respectives, Au Br , Au Br^2 , Au Br^3 , $\text{Au Br}^4\text{H} + 5\text{H}^2\text{O}$.

Bromaurate de Baryum. — Prismes rouges, inaltérables.

Bromaurate de magnésie. — Prismes rhomboïdaux.

Bromaurate de manganèse. — Comme le précédent.

Bromaurate de potassium. ($\text{Au Br}^4\text{K} + 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$). — Prismes rhomboïdaux droits.

Bromaurate de sodium. — Ressemble au sel de potassium.

Bromaurate de zinc. — Prismes d'un rouge foncé.

Iodure aureux. (AuI). — C'est le plus stable des iodures d'or. L'iode n'agit que faiblement sur l'or. L'acide iodhydrique est sans aucune action. L'iodure d'or se forme par l'action de l'acide iodhydrique sur Au^2O^3 , d'après la formule :



De même, lorsqu'on traite le chlorure d'or par une solution

d'iodure de potassium, les 2/3 de l'iode de ce dernier sont mis en liberté et il se produit de l'iodure d'or (1).



Comme l'iodure de potassium décompose l'iodure d'or, il faut éviter d'en employer un excès.

On peut remplacer l'iodure de potassium par le bromure ferreux ou par l'acide iodhydrique, mais ici encore un excès serait nuisible. On lave le précipité à l'eau, par décantation, puis on l'expose dans une étuve chauffée à 30 ou 35° pendant quelques jours pour chasser l'iode libre. On ne peut enlever celui-ci ni par l'ébullition avec l'eau, ni par un traitement à l'alcool, parce que l'iodure serait décomposé (2).

On obtient de même l'iodure aureux, en traitant le chlorure aureux par une solution d'iodure de potassium en excès.

Entin, en faisant bouillir de l'or très divisé avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, auquel on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide nitrique, et filtrant, on obtient, par le refroidissement, de l'iodure aureux sous forme d'une poudre cristalline jaune.

En ajoutant ensuite l'acide nitrique au reste de la solution et en chauffant jusqu'à décomposition de tout l'acide iodhydrique, on en obtient une nouvelle portion moins pure, colorée en jaune grisâtre. (Pelletier.)

L'iodure aureux constitue une poudre jaune citron, sans odeur ; quelquefois il est verdâtre, ce que Fordos attribue à la présence d'un peu d'or libre. Conservé longtemps, il perd l'iode et forme un enduit d'or métallique sur les parois du flacon. Chauffé à 60°, il se recouvre bientôt d'une couche d'or ; à 120°, il se décompose complètement en or métallique et iode.

(1) Pelletier. Ann. de Chimie et Physique, t. XV, p. 116.

(2) Fordos. J. de Pharmacie, t. XXVII, page 653.

L'eau, l'acide sulfurique et l'acide nitrique, sans action à froid, se décomposent rapidement à l'ébullition. Le brome et le chlore le transforment en tribromure et trichlorure. Le fer en présence de l'eau le décompose en iodure ferreux et or.

La potasse le décompose en donnant de l'or métallique, de l'iodure et de l'iodate.

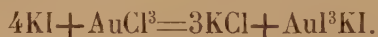
Un grand nombre de matières organiques le réduisent, notamment l'alcool et l'éther.

L'acide iodhydrique décompose l'iodure aureux en mettant en liberté les deux tiers de l'or, et donnant une solution renfermant AuI^3 .

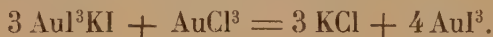
L'iodure de potassium agit de même. (Fordos.)

AuI^3 . Ce composé, très instable, se produit lorsqu'on ajoute du chlorure aurique à une solution aqueuse d'iodure de potassium.

Il se forme un précipité vert foncé, qui se redissout de nouveau par l'agitation et qui constitue le triiodure d'or, soluble dans l'iodure de potassium à l'état d'iodaurate :



Une plus grande quantité de chlorure d'or ajoutée à cette solution y produit un précipité vert permanent.



Ce précipité ne peut pas être séché sans perdre beaucoup d'iode, il se transforme alors en iodure aureux.

Iodhydrate d'iodure aurique. (AuI^3IH). — On obtient ce corps en solution brune lorsqu'on traite l'or très divisé ou l'iodure aureux par l'acide iodhydrique saturé d'iode.

L'acide iodhydrique seul dissout le chlorure aureux avec mise en liberté d'or métallique et formation d'iodure aurique qui reste dissous.

Cette solution brune donne à l'évaporation spontanée de petits prismes noirs, se colorant en pourpre à l'air en perdant l'iode.

Il est probable que ces cristaux constituent l'iodhydrate d'iodure. L'ammoniaque donne avec la solution brune un composé explosible.

Iodaurate d'ammonium. — Prismes rectangulaires aplatis.

Iodaurate ferreux. — Combinaison cristallisable.

Iodaurate de potassium. (Au I^3KI). — Ce corps s'obtient en dissolution comme on l'a vu plus haut, par l'addition de $AuCl^3$ à l'iodure de potassium, en excès.

La solution fournit par l'évaporation lente de longs prismes quadrangulaires striés sur deux de leurs faces. Ces cristaux sont noirs, brillants et opaques ; ils perdent déjà de l'iode à 66° .

Chauffés dans un tube, ils laissent de l'or métallique. Ils se dissolvent dans l'eau en se décomposant en partie.

Iodaurate de sodium. — Prismes quadrangulaires noirs et brillants très déliquescents.

Cyanure d'or. — Le cyanure d'or a été l'objet d'un travail effectué par Figuier (1) : Voici la formule du Codex de 1837.

On le prépare en traitant :

Or.....	1
Eau régale.....	6
Cyanure de potassium pur et fondu	2
Eau distillée.....	24

Faire dissoudre l'or dans l'eau régale, évaporer à siccité ; reprendre le résidu par 8 parties d'eau distillée, filtrer ; chauffer

(1) Mémoire sur le cyanure d'or. — Montpellier, 1836.

la solution au bain-marie. Quand elle sera réduite d'un quart, ajoutez un quart de la solution de cyanure, continuez jusqu'à siccité, ajoutez encore vingt-quatre parties d'eau distillée, agitez, puis laissez quelque temps au repos; séparez par décantation le cyanure produit.

Reprenez les eaux mères, évaporez et traitez comme ci-dessus avec les mêmes quantités d'eau et de cyanure de potassium.

Quelquefois la liqueur se colore en brun dès cette seconde reprise, mais on n'en doit pas moins continuer l'évaporation, et quand on aperçoit une certaine quantité de cyanure d'or formé, on verse dans le liquide quelques gouttes d'eau régale pour le décolorer, puis on évapore de nouveau pour chasser l'excès d'acide qui s'opposerait à la précipitation du cyanure d'or. Enfin on réitère ces reprises et ces additions tant qu'il se produit du cyanure d'or d'un beau jaune. Il est insoluble dans l'eau. La chaleur le transforme en acide cyanhydrique et or pur.

La Pharmacopée de Gay, tout en inscrivant le procédé Figuier, donne un procédé différent. C'est celui de Deffère, pharmacien à Nîmes.

Prenez :	16 gr. or.
	80 gr. eau régale.
D'autre part :	24 gr. cyanure de mercure
Et :	64 gr. eau distillée

mélangez les deux solutions.

3^o Procédé Desfosses.

Prendre l'oxyde d'or hydraté précipité par l'oxyde de magnésie, ajouter l'acide cyanhydrique dilué et faire dissoudre.

Combinaisons oxygénées de l'or. — On distingue deux oxydes d'or : l'oxyde aureux Au_2O et l'oxyde aurique Au_2O_3 ; mais il reste encore certains points à élucider dans leur histoire. Cer-

tains auteurs ont décrit un oxyde aureux Au^2O^2 et Figuier admettait l'existence d'une anhydride peraurique Au^2O^5 .

Oxyde d'or précipité par la potasse. — Procédé de Chamayou.

Prendre or fin. . . . 1 partie.

Le chlorure d'or fourni est dissous dans 15 parties d'eau distillée.

D'autre part, préparer une solution alcaline avec :

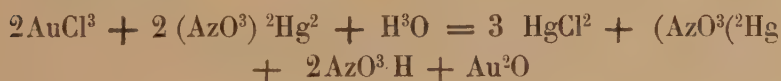
Potasse caustique. . . 1 partie.

Eau distillée. 8 parties.

Filtrer séparément ces deux solutions et verser dans la solution d'or une partie de la dissolution alcaline. La liqueur prend une couleur rouge brunâtre ; laisser reposer 24 heures, filtrer et sécher.

Oxyde aureux. (Au^2O) — Cet oxyde a été étudié par Berzélius (1) et par Figuier (2). Les données de ces deux auteurs sont quelquefois contradictoires. Ces différences sont dues, d'après Figuier, à ce que Berzélius avait obtenu un mélange de protoxyde et d'or métallique.

Figuier le prépare en ajoutant une solution d'azotate mercurieux à une solution de chlorure d'or sans excès d'acide ; le protoxyde d'or se sépare sous la forme d'un précipité violet foncé ; quelquefois il ne se précipite que par l'ébullition. Il faut éviter d'employer un excès d'azotate mercurieux, sans quoi il se précipiterait en même temps du calomel. La réaction peut se représenter par l'équation :



(1) Annales de Chimie et de Physique, t. XVIII, p. 151.

(2) Annales de Chimie et de Physique, tome XI, p. 336.

Il se forme par l'ébullition prolongée de l'oxyde aurique avec la potasse. La solution se trouble et laisse déposer de l'oxyde aureux ; il se formerait en même temps, d'après Figuier, du peroxyde d'or Au_2O^5 .

Les carbonates et bicarbonates alcalins produisent la même décomposition. (*Dict. Wurtz*).

Enfin le protoxyde d'or prend encore naissance par l'action de beaucoup de matières organiques, notamment des citrates, tartrates et acétates alcalins, sur la solution d'aurate potassique et par l'ébullition de l'oxyde aurique avec l'acide acétique concentré. Séché, l'oxyde aureux forme une poudre bleu violet, se décomposant à 250° en or et oxygène.

L'acide chlorhydrique le décompose en trichlorure d'or et or métallique.



Il ne se combine ni aux acides ni aux alcalis, cependant ces derniers le dissolvent lorsqu'il est récemment précipité. La solution potassique est verte et ne tarde pas à donner un miroir d'or métallique sur les parois du vase.

Oxyde intermédiaire ou oxyde pourpre. (AuO). — Berzélius admettait l'existence de cet oxyde, se formant par l'action de certaines matières réductrices, par exemple le chlorure stanneux sur le trichlorure d'or, sous l'influence de la lumière ou de la chaleur.

Cet oxyde serait aussi le produit de la combustion de l'or ; ce métal brûle avec une flamme verte en déposant un enduit rouge pourpre lorsqu'on le soumet à l'action d'une puissante batterie électrique. D'autres auteurs, Proust, Buisson, Figuier envisagent ce produit comme de l'or métallique très divisé.

Prat (1), a décrit un oxyde d'or renfermant 7 p. 010 d'oxygène,

(1). Comptes-rendus, t. LXX, p. 840.

et correspondant à la formule AuO . Schottlœnder, confirme l'existence de Au^2O^2 (*Dict. de Wurtz*).

Oxyde aurique. ($\text{Au}^2 \text{O}^3$). — Cet oxyde n'est guère connu à l'état anhydre, mais ses hydrates ont été l'objet de plusieurs travaux intéressants.

L'hydrate d'or ou acide aurique. — Se prépare en décomposant les aurates alcalins ou alcalino-terreux par l'acide azotique ou sulfurique, ou lorsqu'on précipite le chlorure d'or par un alcali ou par un carbonate alcalin, sans excès.

Pelletier (*Pharmacopée de Gay*), recommandait de précipiter le chlorure d'or par l'oxyde de magnésie ou l'oxyde de zinc.

On prend : AuCl^3 10 parties.

MgO 40 parties.

L'acide nitrique étendu forme un hydrate aurique ; celui-ci renferme d'après Figuier 10 H^2O .

Dumas. — Précipite à chaud par de la baryte et décompose par l'acide nitrique concentré l'aurate de baryum ainsi formé.

Figuier. — Neutralise une solution de chlorure d'or par du carbonate de soude et fait bouillir aussi longtemps qu'il se forme un précipité ; les 7/8 de l'or se déposent ainsi sous la forme d'un hydrate brun foncé renfermant 8 Aq ; on sursature par le carbonate alcalin la solution qui contient le reste de l'or et on obtient une solution jaune renfermant de l'aurate de sodium, d'où l'acide sulfurique étendu précipite le reste de l'acide aurique, mais il faut neutraliser exactement pour ne pas mettre l'acide chlorhydrique en liberté.

Pour purifier l'acide aurique, Fremy utilise sa solubilité dans l'acide nitrique concentré et sa précipitation, lorsqu'on étend sa solution avec de l'eau.

L'hydrate d'or constitue une poudre brun-noir ou une masse brune, altérable à la lumière, décomposable à 245° en or et oxygène (Figuier).

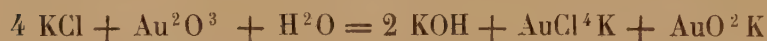
L'hydrogène le réduit facilement à l'aide d'une douce chaleur; il en est de même du charbon et de l'oxyde de carbone.

L'alcool bouillant et un grand nombre d'autres corps le réduisent également. L'acide nitrique et sulfurique concentrés le dissolvent, mais l'eau le précipite de ces solutions. Les acides chlorhydrique, bromhydrique le dissolvent facilement. L'acide iodhydrique le décompose; l'acide fluorhydrique ne le dissout pas.

L'Ammoniaque forme avec lui un composé fulminant.

La potasse bouillante transforme l'hydrate d'or en Au^2O et Au^2O^5 (Figuier).

L'hydrate aurique peut se dissoudre dans les dissolutions bouillantes de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, la liqueur devient alcaline et se colore en jaune; il se forme de l'aurate et du chloraurate alcalins. (Pelletier).



Aurate de potasse ($\text{AuO}^2\text{K} + 3 \text{H}^2\text{O}$). — Frémy a obtenu cette combinaison à l'état cristallisé en concentrant dans le vide une solution d'hydrate aurique dans un léger excès de potasse. Ce sel forme de petites aiguilles mamelonnées, faiblement colorées en jaune, on les fait cristalliser de nouveau, puis on les dessèche dans le vide après les avoir fait essorer sur de la porcelaine dégourdie. Pendant l'évaporation, il se dépose souvent de l'or métallique.

Ce sel est très soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune; sa réaction est fortement alcaline. Presque tous les corps organiques le réduisent en précipitant de l'or métallique; les agents réducteurs minéraux agissent de même.

AuO^2 . — Cet oxyde, suivant Prat, s'obtient en traitant de l'or

en excès par de l'eau régale à excès d'acide nitrique et précipitant la dissolution par du bicarbonate de potasse. Il se dépose à l'état d'hydrate jaune orange, inaltérable à la lumière et perdant déjà de l'oxygène à 200° avec émission de lumière.

Au²O⁵. — Figuiér admet que ce composé se produit à l'état de combinaison potassique par l'action de la potasse bouillante sur le trioxyde.



La solution, saturée par un acide et filtrée, se décompose rapidement, de jaune elle devient verte, se trouble et dépose de l'or ; en même temps il se dégage de petites bulles gazeuses (1).

SELS D'OR

Les oxydes d'or donnent naissance, en se combinant avec les acides, à des sels instables et assez mal définis. Néanmoins, Allen dit avoir obtenu une solution assez stable de *sulfate d'or* par l'action de l'acide sulfurique concentré et du permanganate de potasse solide sur l'or très divisé.

Azotate aurique. — L'acide azotique concentré, dissout l'hydrate aurique, mais la solution jaune brun ainsi produite, se décompose par l'évaporation, ou par addition d'eau ; dans les deux cas, l'hydrate se sépare de nouveau. (Pelletier). L'azotate basique a pour formule :



Iodate aurique. — Précipité jaune soluble dans beaucoup d'eau, obtenu par l'addition d'acide iodique ou d'un iodate sur le trichlorure d'or.

(1) Ann. de phys. et de chim. (3), t. XI, p. 341.

Sulfate d'or. — Cette solution abandonne de nouveau l'hydrate lorsqu'on l'étend d'eau. Les agents réducteurs donnent un précipité d'or métallique.

Sulfites d'or. — Aurosulfite de potassium. — Ce sel découvert par Frémy (1) se produit lorsqu'on ajoute goutte à goutte du sulfite de potassium à de l'aurate de potasse dissous dans un léger excès de potasse. La solution se colore en brun et dépose bientôt de fines aiguilles jaunes, presque insolubles dans une liqueur alcaline. Il a la composition d'un sulfite double :



ou celle d'une combinaison d'aurate et de bisulfite de potassium; cette dernière opinion est inadmissible, puisque le sel n'est stable qu'en présence d'un excès de potasse.

L'aurosulfite de potassium est décomposé par l'eau, surtout à l'ébullition, en acide sulfureux et en une solution incolore qui laisse déposer l'or.

Les acides produisent la même décomposition. Séché, il se conserve pendant quelque temps, mais finit par se décomposer. Chauffé il laisse un résidu d'or et de sulfate de potasse.

Aurosulfite de sodium. — Haase le prépare en ajoutant du bisulfite de soude à une solution alcaline presque bouillante d'aurate de sodium, on obtient d'abord un précipité jaune qui se redissout en formant une liqueur incolore.

Cette combinaison ne donne pas directement l'aurosulfite de sodium par cristallisation; il faut d'abord transformer ce sel en sel barytique, ce qui se fait par l'addition de chlorure de baryum aussi longtemps qu'il se fait un précipité. Cet aurosulfite de baryum est rouge pourpre altérable à l'air : il a pour compo-

(1) Ann. de chim. et de phys. (3), t. XXXI, p. 485.

sition $(\text{SO}^3) \text{Au}^2 \text{Ba}^3 + 2 \text{Aq}$; traité par le carbonate de soude, il fournit une solution incolore, renfermant le sel de sodium qui se sépare par l'addition d'alcool sous forme d'un précipité rouge orange, ayant pour composition $(\text{SO}^3) \text{Au} \text{Na}^3 + 1\frac{1}{2} \text{Aq}$; il est très soluble dans l'eau.

La solution neutre de ce sel n'est pas précipitée par H^2S ; il est nécessaire d'ajouter un acide.

Hyposulfite d'or et de sodium. $(\text{S}^2\text{O}^3) \text{Au} \text{Na}^3 + 2 \text{H}^2\text{O}$. — Ce sel, qui est sans doute analogue aux précédents, s'obtient en mêlant des dissolutions concentrées de chlorure d'or et d'hyposulfite et précipitant par l'alcool. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et se dépose en fines aiguilles blanches, qu'on purifie par dissolution dans l'eau et précipitation par l'alcool; sa saveur est sucrée.

Stannate aureux. (Pourpre de Cassius). — On désigne sous ce nom un précipité de composition problématique qu'on obtient par l'action des sels d'étain sur le chlorure d'or. Ce procédé, découvert en 1683, a fait l'objet d'un grand nombre de travaux conduisant à des conclusions fort différentes.

Figuier et Pelletier ont trouvé que ce précipité se formait en faisant agir de l'étain métallique sur le chlorure d'or ou bien en chauffant du protoxyde d'or avec du stannate de potassium. (Figuier).

Préparation. — On précipite le chlorure d'or par une solution de sulfate ferrique à laquelle on a ajouté du chlorure stanneux jusqu'à ce que sa couleur ait passé du jaune au vert-pâle.

Constitution. — Le pourpre de Cassius a été envisagé successivement comme un mélange d'or métallique et d'acide stannique. Berzélius l'a regardé d'abord comme une combinaison d'oxyde d'étain et d'oxyde d'or, puis d'oxyde d'étain, de SnO^2 et de Au^2O .

Buisson l'envisageait comme un mélange d'or et d'un oxy-chlorure d'étain basique, Vauquelin d'oxyde, d'or métallique et d'oxyde stannique; Fuchs et Barral appuyaient la théorie de Berzélius. Dumas a admis qu'il représente une combinaison de SnO_2 SnO et AuO .

Chamayou (1825) le désignait sous le nom d'oxyde d'or précipité par l'étain, dénomination qu'il portait dans les officines. Oberkampf a analysé cette substance et a trouvé comme composition :

Or.....	39,82
Oxyde d'étain....	60,18

Enfin Figuier lui a trouvé une composition constante correspondant à celle d'un stannate aureux $\text{Sn}^3\text{O}^7 \text{Au}^2 + 4 \text{H}^2\text{O}$. Les raisons sur lesquelles il s'appuie pour faire admettre cette formule sont la constance dans la composition ainsi que certaines réactions. Pour obtenir le pourpre de Cassius de composition constante, il suffit de traiter par la potasse, le pourpre obtenu par un procédé quelconque, l'excès d'acide stannique est enlevé. On l'obtient de même directement par l'oxyde aureux et le stannate de potassium; enfin, par l'action de l'étain sur le chlorure d'or. L'acide chlorhydrique dissout le pourpre de Cassius sans produire de chlorure stanneux; de l'or se dépose, mais il ne se dégage pas de chlore. Cette réaction ne justifie pas la formule de Figuier. (*Dictionnaire de Wurtz*)

Le mercure n'enlève pas d'or au pourpre de Cassius (Proust, Fuchs, Figuier). Cependant, à 100-150°, cette séparation a lieu, d'après Buisson, ce que l'on peut expliquer avec Berzélius, en admettant qu'à cette température le mercure agit comme réducteur. L'action négative du mercure ne permet pas d'admettre que le pourpre renferme de l'or métallique, mais il paraît probable que la dernière opinion de Berzélius est la vraie, qui fait du pourpre de Cassius un stannate auroso-stanneux. (*Dictionnaire*

de Wurtz). Nous citerons enfin l'opinion émise récemment par Debray.

Ce savant envisage le pourpre de Cassius comme une laque d'acide stannique colorée par de l'or très divisé.

Il a obtenu une laque semblable avec de l'alumine précipitée.

Propriétés. — Calciné, il perd son eau, mais pas d'oxygène, et il devient rouge brique; il constitue alors un mélange d'or et d'oxyde stannique; d'après Berzélius, l'oxygène de l'oxyde d'or se porte sur l'oxyde stanneux, dont il admet la présence dans le pourpre non calciné. D'après Fuchs, le résidu calciné ne cède pas d'or au mercure. Vu au microscope, le pourpre de Cassius apparaît sous la forme de grains amorphes, translucides, rouge pâle. Il prend l'éclat métallique sous le brunissoir (Fischer.)

La potasse n'attaque pas le pourpre de Cassius, l'ammoniaque le dissout, et cette solution se décompose peu à peu à la lumière en devenant d'abord bleue, puis incolore, et en laissant déposer de l'or métallique.

L'acide azotique, ainsi que l'acide sulfurique étendu, l'avivent la couleur du pourpre de Cassius et lui enlèvent un peu d'étain et d'oxyde d'or (Proust).

Fondu avec du salpêtre, il donne du stannate de potassium et un régule d'or et d'étain (Berzélius).

Le chlorure stanneux et les autres réducteurs le noircissent (Desmarets).

Au²S. — Poudre d'un brun foncé qui se précipite lorsqu'on fait passer un courant de sulfure d'hydrogène dans une solution bouillante de chlorure aurique (Berzélius).

Au²S³. D'après Berzélius, c'est le précipité noir produit par la réaction à froid de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'or. Il se forme aussi, lorsqu'on décompose par un acide, le sulfure double d'or et de potassium, obtenu en fondant de l'or avec du polysulfure de potassium.

Sulfaurate de potassium. — Solution d'un jaune rougeâtre. Cristallise difficilement.

Sulfaurate de sodium. ($\text{AuS}^2\text{Na} + 8\text{H}^2\text{O}$). — On fond au rouge vif, dans un creuset de porcelaine, un mélange d'or métallique de monosulfure de sodium et de soufre ; on l'obtient aussi en dissolvant le persulfure d'or précipité dans le monosulfure de sodium.

Sulfo-carbonate d'or. — On le prépare en traitant le sulfo-carbonate de calcium par le trichlorure d'or.

Nous ne signalons que pour mémoire le sélénure d'or le tellure d'or et le sulfo-tellure.

OR ET ÉLÉMENTS TRIATOMIQUES

Ammoniures d'or. (Or fulminant.) — Traité par l'ammoniaque, les oxydes d'or ainsi que le chlorure, produisent des composés explosibles qu'on a nommés or fulminant et qui sont connus depuis longtemps. Ils ont été étudiés par Bergmann, Schelle et Dumas (*Dict. de Wurtz*).

Lorsqu'on traite l'oxyde d'or par l'ammoniaque caustique ou par des sels ammoniacaux (dans ce cas la solution devient acide), il se transforme en un composé vert olive, plus ou moins foncé, qu'on peut sécher à 100° , et qui détone avec une grande violence, par le choc, le frottement, la chaleur ou l'électricité.

Ce composé est connu depuis fort longtemps ; nous trouvons son mode de préparation décrit comme suit dans la *Pratique de Chymie* de Matte la Faveur, publiée à Montpellier en 1671.

Crocus solis ou *or fulminant* :

« Prenez de l'or de ducat ou de l'or purifié par l'antimoine, réduisez-le en limaille, faites recuire cette limaille dans un creuset, laissez-la refroidir et mettez-la dans un creuset ample et à

long col, versez-y par dessus quatre fois autant pesant de bonne eau régale ; posez le matras sur les cendres chaudes pendant un bon quart-d'heure, et l'eau régale aura dissout autant qu'elle pourra d'or, vuidez cette dissolution dans un verre où vous aurez mis quatre fois autant d'eau commune qu'il aura fallu d'eau régale pour dissoudre l'or, et en cas qu'il reste dans le matras quelque chose à dissoudre remettez de nouvelle eau régale.

» La dissolution étant faite, versez par dessus de l'esprit de sel armoniac, et vous verrez en même temps précipiter l'or : laissez reposer le tout afin que la poudre ait le temps de descendre au fond du verre, versez pour lors la liqueur qui surnage dans un autre verre et pour ne rien perdre si vous connaissez qu'elle est teinte faites derechef précipiter ce qu'elle pourrait encore contenir, y versant quelque peu de même esprit de sel armoniac.

» Cet or précipité en poudre jaune, qu'on nomme pour cet effet *crocus solis* ou safran d'or doit être lavé avec de l'eau tiède jusqu'à ce qu'elle soit insipide, ensuite on fait dessécher l'or à la vapeur du bain ou au bain sec et on le garde pour s'en servir au besoin.

» Si on met quelques grains de cette poudre sur une lame de fer, et qu'on la fasse chauffer sur le feu, dès qu'elle sera bien chaude elle fera autant de bruit qu'un coup de pistolet, c'est pourquoy on la nomme l'or fulminant. »

D'après Dumas, c'est à 143° qu'il fait explosion ; mais si on le chauffe avec précaution pendant quelque temps au-dessous de cette température, il cesse d'être fulminant. Dans la décomposition brusque de l'or fulminant, il se dégage de l'azote, de l'ammoniaque et de l'eau, tandis que l'or mis en liberté reste ou est projeté par l'explosion.

L'hydrogène sulfuré, ainsi que le chlorure stanneux, décomposent l'or fulminant sans explosion. L'acide sulfurique le dissout sans l'altérer. L'acide chlorhydrique peut également en

dissoudre sans altération, et si l'on ajoute de la potasse à la solution, il se précipite. Il est probable que dans ce cas, l'or fulminant donne des sels, en jouant le rôle d'un ammoniure métallique. D'après les analyses de Dumas, l'or fulminant renferme : Au^2O^3 , 4 AzH^3 .

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque au trichlorure d'or, on obtient également un composé fulminant, mais celui-ci retient du chlore, tandis que de l'or reste en solution. Dumas attribue à ce composé la formule :



Sulfite d'aurammonium. — L'or fulminant se dissout dans une solution de sulfite d'ammonium, surtout lorsqu'on le forme au sein de la solution chaude de ce sel, en additionnant celle-ci d'ammoniaque puis de chlorure d'or.

A l'ébullition, l'ammoniaque le décompose en séparant de l'or et de l'acide sulfureux. L'eau pure ne le dissout que difficilement et finit par précipiter l'or.

La composition est donnée par la formule :



Phosphure d'or. — En chauffant de l'or divisé avec du phosphore dans un tube privé d'air.

Arséniure d'or. — Lorsqu'on chauffe de l'or dans de la vapeur d'arsenic, il donne une masse grise à grain grossier, facilement fusible.

CHAPITRE II

PARTIE GALÉNIQUE

FORMES GALÉNIQUES DE L'OR ET DE SES COMPOSÉS

Préparations avec l'or divisé. — On employait autrefois l'or sous sa forme la plus simple, c'est-à-dire celle de poudre, à l'intérieur et à l'extérieur.

On faisait une pommade avec l'or divisé dans les proportions suivantes :

Axonge ou cérat.	1 once.
Or divisé.	12 grains.

L'or divisé était aussi, pour l'intérieur, administré sous forme de tablettes et de pilules.

Il a été la base de toutes les préparations de ce groupe à cause de son inaltérabilité et de son obtention facile.

Chrestien l'employait aussi pour dessécher les ulcères.

Préparations avec les oxydes d'or. — L'oxyde d'or précipité par l'étain (pourpre de Cassius) et celui précipité par la potasse, ont été employés sous les mêmes formes que l'or divisé. Le plus ordinairement en les unissant au sucre pour en faire des tablettes.

Tablettes avec l'oxyde d'or :

Sucre blanc en poudre.	1 once.
Oxyde d'or	6 grains.

Préparations avec les chlorures d'or. — Les chlorures d'or étant facilement réduits, étaient employés avec circonspection.

Les mélanges aurifiques qui comptaient de l'oxyde d'or 3 parties pour 4 parties de chlorure devaient être soigneusement enfermés dans des flacons et conservés à l'abri de la lumière et du contact de l'air.

L'or dissous, l'or potable, la liqueur d'or ont été, dès la plus haute antiquité, considérés comme des médicaments héroïques et se rapprochant beaucoup de la panacée universelle qui devait guérir tous les maux.

Mais toutes ces belles dénominations ne couvraient pas toujours un médicament à base d'or, et le plus souvent la couleur seule justifiait une telle dénomination.

Nous décrivons, à titre de curiosité, la préparation de la *liqueur d'or*, qui était une véritable dissolution aqueuse de chlorure aurique, et celle de l'*or potable d'Helvétius*, qui, de même que les *gouttes d'or du général Lamothe*, ne renfermaient pas de traces du métal précieux.

Liqueur d'or, par Matte la Faveur (Montpellier, 1671). — « Prenez une once de limaille d'or de ducat et après l'avoir fait recuire, mettez-la dans un matras et versez dessus de l'eau régale faite avec une partie de salpêtre, une partie de sel gemme, deux parties de sel armoniac et quatre fois autant de bol qu'il y a de sel :

» L'or étant dissous, mettez-le dans une cornue que vous placerez sur le fourneau de cendres et faites distiller jusqu'à siccité; remettez de la nouvelle eau régale sur la chaux d'or qui reste au bas de la cornue, faites-la distiller derechef et cohobez 2 ou 3 fois; ayez soin, dans toutes les cohobations, que la matière demeure sèche; rompez la cornue et mêlez cette chaux d'or avec quatre onces de fleurs de sel armoniac, puis faites la sublimation dans un matras luté par le bas dans la terrine percée; la sublimation étant faite, rompez le matras avec la mèche de coton souffrée ou avec le diamant, séparez les fleurs et remettez-

les avec ce qui est resté au bas du matras ; réitérez cette sublimation jusqu'à 4 ou 5 fois ; gardez ces fleurs sublimées, elles sont bonnes pour la fièvre quarte, la dose est 12 ou 15 grains dans un bouillon ou dans une autre liqueur convenable ; elles sont bonnes pour les obstructions, et purgent par les sueurs ou par les urines...

» Il faut prendre ce qui est resté au bas du matras et le mettre dans une cucurbité de verre qui soit ronde par le bas, et y verser pardessus de bon esprit de vinaigre, en sorte qu'il surnage 5 ou 6 travers de doigt, adaptez-y une chape et faites distiller sur les cendres chaudes jusqu'à siccité ; réitérez 5 ou 6 fois cette distillation ; ensuite vous verserez de l'esprit de vin et vous le distillerez 2 ou 3 fois ; mettez ce qui restera au bas de la cucurbité dans un matras que vous fermerez avec un vaisseau de rencontre, placez-le dans un fourneau de digestion ou dans le fient de cheval pendant 12 ou 15 jours. Prenez ce qui restera au bas du matras, mettez-le en poudre dans un mortier de verre, ensuite mettez cette poudre sur une tulle de verre, que vous placerez à la cave, en sorte qu'elle incline un peu d'un côté, afin que la liqueur qui en distillera soit reçue dans un vaisseau de verre, qui sera mis dessous.

» Cette liqueur fortifie les parties vitales et résiste à la pourriture ; la dose est depuis 6 gouttes jusqu'à 10 dans du vin ou dans une autre liqueur convenable, on en prend une prise le matin et une autre le soir en se mettant au lit, 3 heures après avoir soupé. »

Or potable d'Helvétius (Pharmacopée de 1760). — « On mêle à une dissolution de 2 grammes d'or dans 32 grammes d'eau régale, 32 grammes d'huile essentielle de romarin ; celle-ci prend une belle couleur jaune en s'unissant à l'or et séparant l'acide, on décante l'huile colorée qui surnage et on la dissout dans l'alcool. Cette liqueur était autrefois employée par gouttes comme

cordiale. » (Dictionnaire de Robin.) Elle ne pouvait agir que par l'huile essentielle et par l'alcool.

Les gouttes d'or du général Lamothe étaient une préparation analogue. C'était simplement un alcoolé de chlorure de fer, ainsi appelé à cause de sa couleur jaune.

Les formes galéniques importantes de ce médicament ont été exposées, après les découvertes de Chrestien, dans la Pharmacopée de J.-P. Gay.

Une bonne préparation et d'une exécution facile est celle qui consiste à mettre le médicament sous forme de solution dans l'eau distillée.

Nous trouvons d'abord la solution de chlorure d'or et de sodium.

Liqueur aurique du Dr Bourquenod :

Chlorure d'or et de sodium. 0,05
Eau distillée..... 190

Bourquenod, médecin de la Maison centrale de Montpellier, a mis ce soluté en vogue contre la syphilis.

Il l'administrait par cuillerées, prises le matin dans une tisane appropriée. Il obtenait par l'emploi du chlorure d'or et de sodium, en solution, de meilleurs effets qu'administrée en frictions sur la langue ou sur les gencives.

Sirop de chlorure d'or et de sodium :

Chlorure d'or et de sodium, 3 centig.
Sirop de sucre..... 180 grammes.

Cette forme doit être rejetée parce que le médicament est réduit par le sirop.

Pastilles de chocolat. — Une forme commode et pratique d'administrer le chlorure d'or et de sodium, consiste à le mettre en pastilles. D'ailleurs cette forme était employée par Chrestien.

Voici une méthode simple : Pulvériser du chocolat par razion,

mêler le chlorure d'or et agglomérer avec un peu de sirop. On fait des pastilles de 1 milligramme à 2 milligrammes de sel chacune. Ce sont des préparations extemporanées.

Pilules. — Chrestien associait l'oxyde d'or à l'extrait de garou.

Henry et Guibourt prétendaient que c'était un excipient trop actif et qu'il pouvait y avoir quelque danger à l'ingérer à la dose de 12 à 13 centigrammes tous les jours.

Voici la formule du *Docteur Chrestien* :

Oxyde d'or par la potasse	3 décigrammes.
Extrait de l'écorce de racine de garou	6 gr. 60

faire 60 pilules. Elles ont produit de bons effets pour combattre les scrofules ou les autres vices du sang. On en fait prendre d'abord une et on augmente graduellement jusqu'à en administrer sept ou huit par jour.

Chrestien prescrivait l'écorce de racine, parce que, d'après lui, elle était moins active que celle de la tige.

Voici une autre préparation :

Pilules de cyanure d'or et d'extrait de garou :

Cyanure d'or	1 décigramme.
Extrait de garou	2 »

Mêler et diviser en 30 pilules dont chacune contient $\frac{1}{3}$ de centigramme de cyanure d'or et $\frac{2}{3}$ de centigramme d'extrait.

Le chlorure d'or et de sodium a été mis par Chrestien sous forme pilulaire et sous forme de poudre.

La forme pilulaire selon la formule de Chrestien est la suivante :

Fécule de pomme de terre	4
Gomme arabique	1
Chlorure d'or et de sodium	10
Eau distillée	1

Mêlez exactement la fécule et la gomme dans un mortier de verre et formez à l'aide de l'eau distillée dans laquelle sera dissout le chlorure d'or, une masse à diviser en 120 pilules.

Chamayou a constaté que ces pilules prenaient de suite une couleur pourpre d'autant plus foncée que le composé d'or se trouve en plus petite quantité par rapport à celle des autres substances. Lorsque les proportions de chlorure sont plus grandes, le changement ne se manifeste que beaucoup plus tard.

La pharmacopée de Gay, donne la formule :

Chlorure d'or et de sodium	1 décigramme
Fécule de pomme de terre	4
Sirop de sucre très blanc	Q. S.

Mélangez le chlorure avec la fécule dans un mortier de verre, et ajoutez une quantité suffisante de sirop pour en former une masse que vous diviserez en 20 pilules dont chacune contiendra 5 milligrammes de chlorure double.

Un autre mode de préparation qui assure une plus longue conservation consiste à employer l'argile comme excipient.

Pommade.— A l'extérieur, le docteur Niel conseille, quand le malade ne peut supporter les frictions sur la langue, d'appliquer sur une surface du cou dénudée par un petit vésicatoire la pommade de chlorure d'or et de sodium avec chlorure double 1 gramme, axonge 30 grammes.

Il prescrit aussi une pommade avec l'or divisé.

Poudres. *Chlorure d'or et de sodium préparé à l'iris.*

Chlorure d'or et de sodium	3 parties
Iris de Florence en poudre	9 parties

« Avant d'opérer le mélange, il faut priver l'iris de toutes les parties solubles en le faisant digérer dans l'eau bouillante et en-

suite dans l'alcool à 34 degrés. On sépare celui-ci ; on fait sécher l'iris à l'étuve et on le mêle au chlorure d'or et de sodium. » (Chamayou).

L'ammoniure d'or, que nous avons précédemment décrit sous le nom de crocus solis ou or fulminant, était autrefois considéré comme un médicament fort actif, sans doute à cause de ses propriétés explosives, qui avaient attiré sur lui l'attention des chimistes et des médecins.

« Cette poudre est aussi en usage dans la médecine, on en donne six, sept ou huit grains dans de la conserve de violettes ou dans un syrop convenable à la maladie ; elle est spécifique pour ceux qui ont souffert l'onction du mercure, ou qui ont été graissés avec l'onguent Neapolitanum ; car après ces onctions il reste quelquefois dans le corps un mercure qui ne fait que volatiliser et causer des vertiges, et l'or ayant affinité avec le mercure, le détache de tout le corps et l'unit à soy.

» Ce crocus mêlé avec parties égales de Bezoard minéral est fort bon contre la petite vérole ; mais le malade doit se tenir chaudement, après qu'il a pris ce remède, pour provoquer les sueurs, étant pris seul il provoque le vomissement et fortifie l'estomac». (*Pratique de chymie de Matte la Faveur 1671*).

Les préparations ayant pour base le cyanure d'or ont plus de stabilité que celles préparées avec le chlorure d'or et de sodium.

Aujourd'hui on emploie le chlorure d'or et de sodium, en solution dans l'eau distillée, et à la dose de deux à cinq milligrammes par jour comme cathérétique léger dans la scrofule, et comme stimulant des fonctions digestives.

CHAPITRE III

TOXICOLOGIE

Quand on se trouve en présence de médicaments aussi actifs, il est nécessaire de connaître leur toxicologie.

En effet, les sels d'or sont essentiellement toxiques, et ils agissent sur l'économie comme des poisons irritants. Le prix élevé et la saveur désagréable des composés d'or sont probablement les motifs pour lesquels les empoisonnements volontaires par ces préparations sont si rares, mais il pourrait s'en produire d'accidentels, car le chlorure d'or et de sodium est employé en pharmacie, l'hyposulfite d'or et de sodium en photographie et le cyanure dans la dorure galvanique.

Réactions physiologiques. — L'albumine semble coagulée (Draggendorf) par les sels d'or et donne une combinaison définie.

L'épiderme les réduit peu à peu, la coloration des tissus est brune ou violette; ce caractère est important à signaler dans les autopsies. Le sel d'or est immédiatement absorbé et une partie passe dans les urines.

Recherche de l'or au milieu des matières organiques. — On peut employer le procédé de Frésenius et Babo (chlorate de potasse et acide chlorhydrique). La solution aqueuse qui renferme du perchlorure peut être évaporée sans perte au bain-marie, mais la dessiccation ne doit pas être prolongée, sans quoi il se sépare un dépôt brun de chlorure aureux; la lumière, les corps réduc-

teurs et les matières organiques qui ont résisté à l'action du chlore produisent la même réduction partielle.

On précipite par l'hydrogène sulfuré. Le précipité brun est soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

A chaud, l'hydrogène sulfuré ne précipite pas du sulfure aureux.

Le précipité de sulfure aurique se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, mais plus facilement dans l'eau régale. Cette solution évaporée au bain-marie, laisse du perchlorure d'or; on redissout dans l'eau et on soumet aux réactions suivantes :

1° Le chlorure stanneux, renfermant des traces de chlorure stannique donne un précipité pourpre, quelquefois brun violet ou brun, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

2° Le sulfate de fer produit un précipité brun marron qui, regardé par transmission, paraît bleu. Ce précipité est de l'or qui prend l'éclat métallique quand on l'écrase avec un corps dur.

3° Une solution bouillante d'acide oxalique prend d'abord une couleur verte chatoyante, puis il se forme un dépôt floconneux d'or : le tube est recouvert d'un miroir formé par de l'or réduit.

4° La potasse produit un précipité brun jaunâtre d'oxyde.

5° L'ammoniaque donne naissance à de l'or fulminant qui détone par le choc quand il a été desséché.

Dosage. — On dose toujours l'or à l'état métallique, en le précipitant par le sulfate ferreux ou par l'acide oxalique. Il faut pour cela que la solution ne renferme pas d'acide azotique ou d'eau régale en excès; si elle en renfermait, on la ferait bouillir avec l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore.

La précipitation par le sulfate ferreux se fait en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, en abandonnant le mélange dans un endroit chaud; l'or se précipite aussi sous la forme d'une poudre

brune qu'on sèche, qu'on recueille et qu'on calcine. L'or en poudre s'aggrave par une forte calcination.

On peut encore doser à l'état de sulfure en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, le lavant, séchant et calcinant.

La précipitation de l'or à l'état métallique permet de le séparer des autres métaux. C'est un des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré en solution acide. S'il y a en même temps de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain, on chauffe le précipité de sulfure dans un courant de chlore, l'or reste avec le platine, s'il y en a, tandis que les autres chlorures sont volatilisés. Si ces métaux sont à l'état d'alliages, la séparation peut s'effectuer de même. Pour séparer l'or du platine, après avoir redissout les sulfures ou l'alliage, précipiter d'abord le platine à l'état de chloroplatinate de potassium ou l'or à l'état métallique.

Si l'or est dissout en même temps que du plomb, du bismuth, du cadmium et du cuivre, on peut précipiter ceux-ci par l'hydrogène sulfuré après addition de cyanure de potassium qui empêche la précipitation de l'or, ainsi que du cuivre. On fait ensuite bouillir la solution de cyanure d'or et de potassium jusqu'à expulsion de tout l'acide cyanhydrique, puis on précipite l'or à l'état métallique.

Quant à la séparation de l'or et du mercure, on peut l'effectuer facilement, qu'on ait à faire à un alliage ou à des combinaisons, en mettant à profit la volatilité du mercure ou de son chlorure.

Vu :

Montpellier, le 10 décembre 1894,

Le Directeur : J. JEANJEAN.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 11 décembre 1894,

Pour le Recteur.

L'Inspecteur d'Académie délégué :

J. YON.

BIBLIOGRAPHIE

ANCIENS CODEX.

- BERTHELOT L'Alchimie
BERZÉLIUS Traité de Chimie.
BUISSON..... Journal de Pharmacie.
BOURQUENOD Mémoire sur l'emploi à l'intérieur de la dissolution de chlorure d'or et de sodium. Montpellier, 1835.

BOLLEY..... Annales de pharmacie, t. XXXIX, p. 244.
CHAMAYOU..... De l'or et de ses composés, 1825.
CHRESTIEN..... Recherches et observations cliniques sur les préparations d'or. 1821.
Nouvelles recherches sur les différents modes d'emploi des préparations d'or. *Gazette Médicale* de Paris, 1834.
De l'or employé à l'extérieur. *Revue de thérapeutique médicale et chirurgicale*.
Efficacité de l'or et de ses composés contre la syphilis et la scrofule, *Montpellier Médical*, 1868.

DEBRAY Comptes-rendus, t. LXXV, p. 1025.
DUPORTAL { Mémoire sur quelques préparations d'or récemment employées en médecine.
et PELLETIER { *Journal de Médecine, Chirurgie et Pharmacie*, 1811.

FIGUIER (O.).... Mémoire sur le cyanure d'or. Montpellier.
FIGUIER. Annales de Chimie et de physique (3), t. XI, p. 348.
FONSSAGRIVES... Or. Dictionnaire encyclopédique des sciences médicales. Paris, 1881.

- J.-P. GAY..... Pharmacopée de Montpellier.
- GAY-LUSSAC..... Annales de Chimie et de Physique.
- HANNON (J.)..... Toxicologie. De l'empoisonnement par les préparations d'or et de son traitement. *Presse Médicale Belge*. 1849.
- LALLEMAND..... Considérations et observations sur les effets des préparations d'or.
Journal Universel des Sciences Médicales. 1822.
(124-160).
- LEGRAND..... Observations cliniques et remarques thérapeutiques sur l'emploi des préparations d'or dans le traitement des diverses affections syphilitiques et des scrofules.
De l'action des préparations d'or sur notre économie et principalement sur les organes de la digestion et de la nutrition (*Gazette Médicale*), 1846.
Revue Médicale Française. 1848 : De l'action des préparations d'or sur les organes de la digestion. Des préparations d'or au point de vue chimique et pharmaceutique. *Gazette Médicale de Paris*, 1850.
Sur les propriétés et usages de l'arseniate d'or. *Revue de Thérapeutique Médicale et Chirurgicale*. Paris, 1860.
- MATTE LA FAVEUR Pratique de chimie. Montpellier, 1671.
- MAYENCON { Recherches sur l'absorption de l'or. Société des
et BERGERET } sciences médicales de Lyon. 1873-74.
- PROUST..... Note pharmacologique sur les préparations d'or.
Bulletin général de Thérapeutique. Paris, 1850.
39-450-453.
Journal de Physique, t. LXII, p. 131.
- ROUX..... Rapport sur un Mémoire de Legrand intitulé : De l'or dans le traitement des scrofules.
- COMPTES-RENDUS De l'Académie des sciences de Paris, page 321, 1837.
- SCHEREIDER..... De auro potabili. 1705.

- THIBAUT..... Note sur l'arseniate d'or. *Bulletin Médical du Nord*. Lille, 1876. XV, 113.
- RABUTEAU Traité de thérapeutique.
- ROBIN..... Dictionnaire.
- WENTT..... Quelques nouvelles observations sur l'action du sel aurique. Berlin, 1824.
- WICLÉ..... Sur l'action du sel aurique contre les maladies du cœur et la goutte. *Journal Médical de Berlin*, 1851.
-

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acide sulfurique pur, 1 litre.

Chlorure d'antimoine.

Sulfate de magnésie pur.

Bichlorure de cuivre.

Glycéré de tannin.

Huile de camomille camphrée.

Granules de Dioscoride.

Extrait de quassia amara.
